

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-338260

(43)公開日 平成8年(1996)12月24日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
F 02 C	3/28		F 02 C 3/28	
C 01 B	3/38		C 01 B 3/38	
F 02 C	6/00		F 02 C 6/00	E
H 01 M	8/06		H 01 M 8/06	G
H 02 P	9/04		H 02 P 9/04	F

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平7-141983  
(22)出願日 平成7年(1995)6月8日

(71)出願人 000220262  
東京瓦斯株式会社  
東京都港区海岸1丁目5番20号  
(71)出願人 000006208  
三菱重工業株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号  
(72)発明者 太田 洋州  
神奈川県逗子市久木7-7-31  
(72)発明者 白▲崎▼ 義則  
埼玉県川口市芝西2-29-14  
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

最終頁に続く

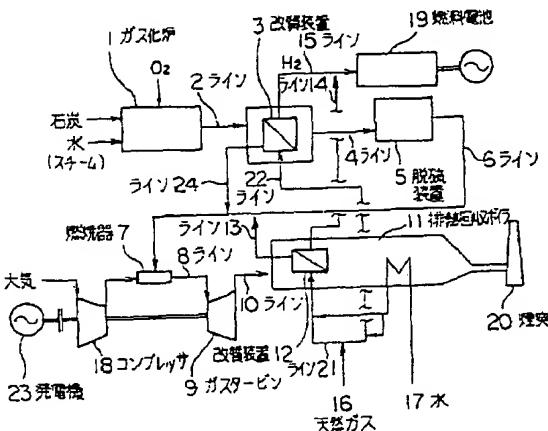
(54)【発明の名称】 発電方法

(57)【要約】

【目的】 新規な発電方法を提供する。

【構成】 石炭にスチーム及び酸素を作用させて一酸化炭素及び水素を主成分とする高温の可燃性ガスを製造し、この可燃性ガスをガスタービン発電の燃料としてガスタービン発電装置に供給して発電すると共に、前記ガスタービン発電装置に供給する前の前記可燃性ガス及び前記ガスタービンを駆動させた後の高温燃焼ガスを各々加熱源として、水素分離透過膜を有する改質装置により各々炭化水素を水蒸気改質させて高純度水素を製造し、得られた高純度水素を燃料電池に供給して発電することを特徴とするガスタービン及び燃料電池による発電方法。

【効果】 総合的にみて装置全体で発電効率を大幅に向上することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 石炭にスチーム及び酸素を作用させて一酸化炭素及び水素を主成分とする高温の可燃性ガスを製造し、この可燃性ガスをガスタービン発電の燃料としてガスタービン発電装置に供給して発電すると共に、前記ガスタービン発電装置に供給する前の前記可燃性ガス及び前記ガスタービンを駆動させた後の高温燃焼ガスを各々加熱源として、水素分離透過膜を有する改質装置により各々炭化水素を水蒸気改質させて高純度水素を製造し、得られた高純度水素を燃料電池に供給して発電することを特徴とするガスタービン及び燃料電池による発電方法。

【請求項2】 上記水素分離透過膜が無機多孔体の表面にパラジウム含有合金の薄膜を形成させた構造を有するものであることを特徴とする請求項1記載の発電方法。

【請求項3】 上記燃料電池が固体高分子型燃料電池であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の発電方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は単位燃料当たりの発電効率に優れる発電方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 燃焼によるエネルギーを原動機を通じて電気エネルギーに変換する方法には、スチームタービンによる発電方法とガスタービンによる発電方法がある。ガスタービンによる場合の熱効率はスチームタービンのそれを上回る利点がある。また、火力発電は天然に多重に埋蔵されている石炭を燃料として使用することができる。ただし、石炭そのままで利用しにくいため石炭をガス化して使用する必要があるが、石炭のガス化には種々の方法が知られている。最も一般的な方法としては、高温高圧下で石炭にスチームと酸素を作用させ、主成分が一酸化炭素及び水素からなる水成ガスを得る方法がある。

【0003】 一方、騒音や振動がなくかつ大気汚染の心配が少ない電源として、発電効率が60%と極めて高い燃料電池の開発が行われている。燃料電池は燃料の酸化反応と酸素の還元反応を別々に行い、電子及びイオンがそれぞれ外部回路及び電解質内を移動することにより、直接反応されば熱になるエネルギーを電気エネルギーとして取り出せるようにした装置である。燃料電池の燃料として用いる水素リッチなガスを供給するために改質装置を備えれば、全体として効率のよい燃料電池による発電を行うことができる。なお、改質装置を用いた水素の製造方法として、膜分離の併用技術も提案されている。例えば、米国特許第5,229,102号明細書には、触媒を充填したチューブ状の多孔質セラミック膜に炭化水素を供給することにより、生成した水素を選択的に透過させる改質器が記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ガスタービン発電は熱効率が比較的高いが、熱効率のさらなる向上は発電原価の低減、化石燃料の使用量減少、燃焼ガスによる大気汚染の低減にも関連する重要な問題であり、特に電力に変換されなかった熱エネルギーの有効利用は重要な問題である。

【0005】 一方、燃料電池は総合熱効率がよいものの、それ単独では改質装置の加熱のための熱源を新たに設けなければならず、設備費の上昇並びにエネルギー効率の低下を招く欠点がある。従ってこれら従来技術の利点を生かし、なお抱える問題を解決し、かつ、より一層の発電効率が向上した発電方法の開発が望まれている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 このような技術の現状に鑑み、本発明者らは既存のガス化炉設備及び発電設備を所定方法で総合的に組合わせることにより、これまで知られていた以上の高い発電効率が達成され得ることに想到し、本発明を完成させることができた。

【0007】 すなわち本発明は(1)石炭にスチーム及び酸素を作用させて一酸化炭素及び水素を主成分とする高温の可燃性ガスを製造し、この可燃性ガスをガスタービン発電の燃料としてガスタービン発電装置に供給して発電すると共に、前記ガスタービン発電装置に供給する前の前記可燃性ガス及び前記ガスタービンを駆動させた後の高温燃焼ガスを各々加熱源として、水素分離透過膜を有する改質装置により各々炭化水素を水蒸気改質させて高純度水素を製造し、得られた高純度水素を燃料電池に供給して発電することを特徴とするガスタービン及び燃料電池による発電方法、(2)上記水素分離透過膜が無機多孔体の表面にパラジウム含有合金の薄膜を形成させた構造を有するものであることを特徴とする上記(1)記載の発電方法、及び(3)上記燃料電池が固体高分子型燃料電池であることを特徴とする上記(1)または(2)記載の発電方法である。

【0008】 本発明では既存のガス化炉を使用することができる。ガス化炉は、一例として温度1300~1400°C、圧力50~60kg/cm<sup>2</sup>の高温高圧状態で石炭にスチーム及び酸素を作用させ、生成物として一酸化炭素が約50volum-%、水素が約40volum-%の可燃性ガスを得るものである。生成された可燃性ガスは温度1350°C、圧力6.5kg/cm<sup>2</sup>程度の高温・高圧を維持している。

【0009】 本発明で採用される水素分離透過膜を有する改質装置は高純度の水素、例えばCO濃度が10ppm以下の高純度水素を供給でき、改質が400~650°Cまたはそれ以上の温度範囲で行えるものであれば、特に限定されるところはない。改質装置内で起こる改質反応は吸熱反応であるため、改質装置を加熱する必要がある。前記生成された可燃性ガスの有する温度は水素分離

透過膜を使用しない通常の天然ガスの改質装置でも十分改質可能な温度であるが、水素分離透過膜を有する改質装置を用いることにより一層改質率が向上する。同様にガスタービンを駆動した後の燃焼廃ガスを加熱源として用いられる改質装置においては水素分離透過膜を有する意義がより高まる。これは生成した水素を水素分離透過膜の作用により系外に取出すことにより、後記の化学反応が水素生成系に移行するからである。

【0010】このような水素分離透過膜を備えた改質装置は熱効率を考慮してより経済的な形状が種々工夫されている。水素分離透過膜には水素を選択的に透過する膜で、かつ耐熱性を有する膜が用いられる。例えば膜厚10.0 μm以上のパラジウム含有合金膜あるいは膜厚5.0 μm以下のパラジウム含有合金薄膜を無機多孔体、例えば金属やセラミックの多孔体あるいは金属不織布上にコーティングしたものが用いられる。無機多孔体としてはシールなどの加工性、耐衝撃性、水素透過性などの観点から金属多孔体が好ましい。前記パラジウム含有合金としてはパラジウム単独またはパラジウムを10重量%以上含有するものが好ましく、パラジウム以外にPtなど周期律表の10族元素、Rh、Irなどの9族元素、Ruなどの8族元素、Cu、Ag、Auなどの11族元素を有するものが好ましい。この他、バナジウム(V)を含有する合金膜、例えばNi-Cr-V合金にパラジウムをコーティングした膜などが用いられる。

【0011】炭化水素を水蒸気改質する改質触媒としては、周期律表の8~10族金属(Fe、Co、Ni、Ru、Pd、Ptなど)を含有するものが好ましく、Ni、Ru、Rhを担持した触媒またはNiO含有触媒が特に好ましい。

【0012】本発明で使用する具体的な改質装置としては特に限定ではなく公知のものが使用できる。例えば、特開平2-311301号公報には、触媒を充填した反応管内に水素分離機能を有する分離膜を、さらに前記反応管外側に外筒を設け、触媒を充填した反応管内に改質原料を供給して水素を発生させ、分離膜の内側に不活性ガス(スイープガス)を流入させて分離膜を透過した水素をスイープガスに同伴させて系外に取出し、燃料電池に供給する技術が記載されている。すなわち改質部を中心状の三重管とし、中間層に触媒を充填して水素を製造し、分離膜を通して管の中心部に分離された水素をスイープガスに同伴させて排出するものである。なお、改質装置から水素を分離した残りのオフガスにはCO<sub>2</sub>や未反応天然ガス、水素、CO、スチーム、副生するメタンなどが含まれるので、これをガスタービン稼働のための燃料の一部として再利用することができ、発電効率の向上にも役立つ。改質装置として好ましいものは上記のとおりであるが、この他に前記米国特許明細書に記載されているようなセラミック水素分離透過膜を用いることもできる。

【0013】本発明で使用される燃料電池としては、リン酸型、高分子型、アルカリ型、溶融炭酸塩型などが挙げられるが、これらの中では特に高分子型燃料電池が好ましい。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるところはない。

【実施例1】図1は本実施例において採用した本発明に係る発電装置の一例の概略説明図であり、主要装置や主要生成物のみを示し、付属装置の多くは省略してある。図1において、石炭のガス化はガス化炉1に石炭、スチーム及び酸素を供給して行われる。ガス化炉では一例として温度1300~1400°C、圧力5.0~6.0 kg/cm<sup>2</sup>の高温高圧状態で石炭にスチーム及び酸素を作用させ、ガス化した可燃性ガスを得る。この可燃性ガスは温度1350°C、圧力6.5 kg/cm<sup>2</sup>程度に高圧・高温を維持しており、ライン2による改質装置3に移送される。改質装置3において、高温・高圧の可燃性ガスは天然ガス16の改質のための熱源として用いられる。すなわち、改質装置3において、前記した水素分離透過膜を用いて天然ガスから水素ガスを生成するが、この反応は吸熱反応だからである。改質装置3の加熱源として使用された可燃性ガスは450°C程度に冷却された後、ライン4を経て脱硫装置5に移送され硫化水素、SO<sub>x</sub>などが除去される。

【0015】脱硫処理がなされた可燃性ガスはライン6によりガスタービン発電装置を構成する燃焼器7に導かれる。なお、改質装置3から水素を分離した残りのオフガス24にはCO<sub>2</sub>や未反応天然ガス、水素、CO、スチームなどが含まれるので、このオフガスを改質装置3から直接ライン24を経て燃焼器7に移送し燃料として使用することも可能であり、燃料効率の向上にも役立つ。

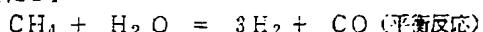
【0016】ガスタービン9を回転させた後、ここから排出される燃焼器7では、可燃性ガスを燃焼させることにより高温・高圧の燃焼ガスを発生させる。この燃焼ガスはライン8を経てガスタービン9に導かれガスタービン9を回転する。この回転力は燃焼器7に圧縮空気を供給する空気コンプレッサ18によって一部使用され、残りは発電機23により電力を変換される。ガスタービン9を回転させた後、ここから排出される燃焼廃ガスはガスタービン9を回転させた後もなお温度450~650°Cと高温を維持しており、ライン10を経て廃熱回収ボイラ11に送られる。その後、煙突20より大気に放出される。

【0017】廃熱回収ボイラ11内には改質装置12が設置され、高温の燃焼廃ガスにより加熱される。改質装置12では前記改質装置3と同様に天然ガス16を改質させ、水素分離透過膜の作用で高純度水素を生成する。なお、天然ガス16は廃熱回収ボイラ11で予め加温さ

れた水17と共に、ライン22及び21を経て改質装置3及び12に移送される。改質装置3及び12で生成された水素はライン14、ライン15を経て燃料電池19に供給され発電に使用される。なお、改質装置12から水素を分離した残りのオフガスにはCO<sub>2</sub>や未反応天然ガス、水素、CO、スチームなどが含まれるので、ライン13を経て燃焼器7の燃料として使用する。

[0018] 改質装置3及び12内で起こる改質反応は主に下記の化1の反応

【化1】



である。また、燃料電池19は生成する水素を消費できる容量が必要となるが、一部の水素は他の用途に使用することもできる。ガスタービン9と燃料電池19との発電効率を総合的に観察すると、使用石炭及び天然ガスに\*

\* 対する発電効率は少なくとも50%前後を達成できることとなる。

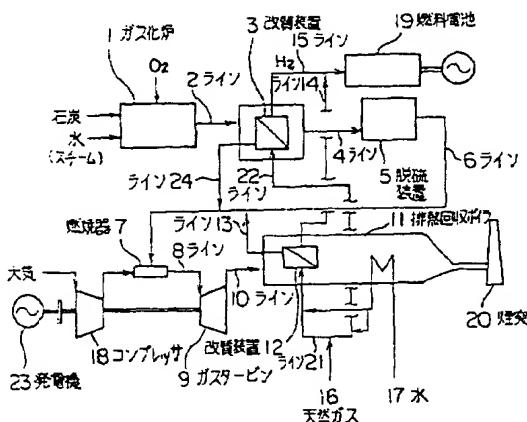
【0019】

【発明の効果】本発明で提供される発電方法を採用することにより、石炭のガス化炉から得られる可燃性ガスの熱エネルギーを、改質装置における天然ガス改質による水素生成に利用することができるため、効率のよい燃料電池の燃料の供給が可能となる。一方、ガスタービンによる発電において、燃料廃ガスの有する熱量を他の改質装置に使用し、ここでも効率よく燃料電池の燃料となる天然ガスの改質が可能となり、装置全体で発電効率を大幅に向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発電方法の一実施態様を示す概略説明図である。

【図1】



#### フロントページの続き

(72)発明者 井上 恒一

神奈川県横浜市鶴見区岸谷1-3-25-504

(72)発明者 黒田 健之助

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内

(72)発明者 飯島 正樹

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内

(72)発明者 竹内 善幸

広島県広島市觀音新町四丁目6番22号 三  
菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 牧原 洋

広島県広島市觀音新町四丁目6番22号 三  
菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 藤本 芳正

広島県広島市觀音新町四丁目6番22号 三  
菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 長田 勇

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内